

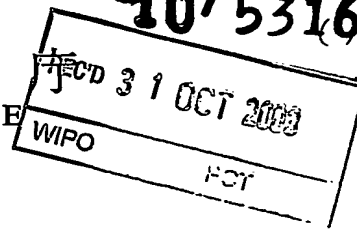
Rec'd PCT/PTO 15 APR 2005

PCT/JP03/13044

10/531645 (6)

日 本 国 特 許

JAPAN PATENT OFFICE



0.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年12月18日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-366353  
[ST. 10/C]: [JP2002-366353]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

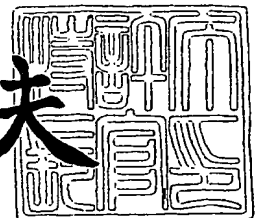
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-306814

【書類名】 特許願

【整理番号】 TU141218C1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 18/38

【発明の名称】 銅電解液およびそれにより製造された電解銅箔

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱  
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 熊谷 正志

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市白銀町 3 丁目 3 番地 1 号 株式会社日鉱マ  
テリアルズ G N F 工場内

【氏名】 花房 幹夫

【特許出願人】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101216

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

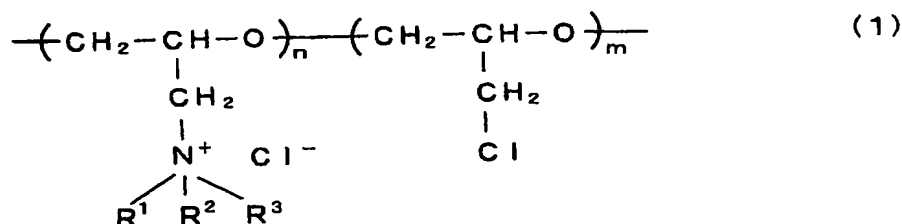
【発明の名称】 銅電解液およびそれにより製造された電解銅箔

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (a) エピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩、及び (b) ポリエピクロルヒドリン四級アミン塩、の中から選択された少なくとも 1 つの四級アミン塩と、(B) 有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液。

【請求項 2】 請求項 1 記載のポリエピクロルヒドリン四級アミン塩が下記一般式 (1) で表される繰り返し単位からなることを特徴とする銅電解液。

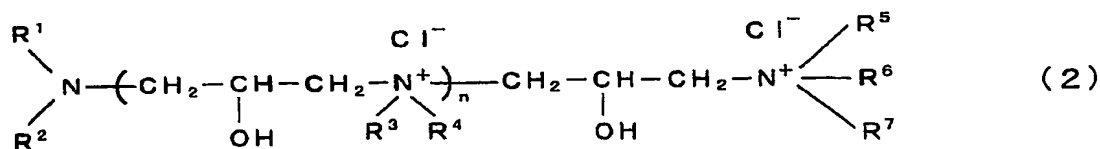
【化 1】



(一般式 (1) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は、それぞれメチル基、またはエチル基を示し、 $n$  は 0 よりも大きい数、 $m$  は 0 よりも大きい数であって、 $n+m$  は 10 ～ 1000、かつ  $n/n+m \geq 0.65$ )

【請求項 3】 請求項 1 記載のエピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミンからなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩が下記一般式 (2) で表されることを特徴とする銅電解液。

【化 2】



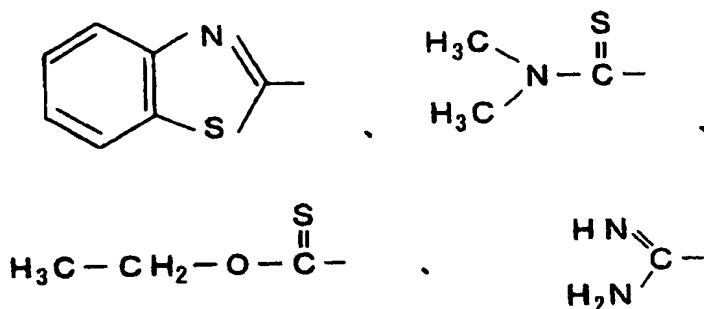
(一般式 (2) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  はそれぞれメチル基またはエチル基を示し、 $n$  は 1 ～ 1000 を示す)

【請求項4】 請求項1記載の有機硫黄化合物が下記一般式(3)または(4)で表されることを特徴とする銅電解液。



(一般式(3)、(4)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は炭素数1～8のアルキル基であり、 $R^4$ は、水素、

【化3】



からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yは硫黄または燐のいずれかであり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は水素、ナトリウム、カリウムのいずれかであり、nは2または3である。)

【請求項5】 請求項1または2記載の銅電解液を用いて製造される電解銅箔。

【請求項6】 請求項5記載の電解銅箔を用いてなる銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解銅箔の製造方法、特にファインパターン化が可能であり、常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔の製造に用いる銅電解液に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

一般に、電解銅箔を製造するには、表面を研磨した回転する金属製陰極ドラム、該陰極ドラムのほぼ下半分の位置に配置した該陰極ドラムの周囲を囲む不溶性金属アノード（陽極）を使用し、前記陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流動させるとともに、これらの間に電位を与えて陰極ドラム上に銅を電着させ、所定厚みになったところで該陰極ドラムから電着した銅を引き剥がして連続的に銅箔を製造する。

このようにして得た銅箔は一般に生箔と言われているが、その後いくつかの表面処理を施してプリント配線板等に使用されている。

**【0003】**

従来の銅箔製造装置の概要を図1に示す。この電解銅箔装置は、電解液を収容する電解槽の中に、陰極ドラムが設置されている。この陰極ドラム1は電解液中に部分的（ほぼ下半分）に浸漬された状態で回転するようになっている。

この陰極ドラム1の外周下半分を取り囲むように、不溶性アノード（陽極）2が設けられている。この陰極ドラム1とアノード2の間は一定の間隙3があり、この間を電解液が流動するようになっている。図1には2枚のアノード板が配置されている。

**【0004】**

この図1では、下方から電解液が供給され、この電解液は陰極ドラム1とアノード2の間隙3を通り、アノード2の上縁から溢流し、さらにこの電解液は循環するように構成されている。陰極ドラム1とアノード2の間には整流器を介して、両者の間に所定の電圧が維持できるようになっている。

陰極ドラム1が回転するにつれ、電解液から電着した銅は厚みを増大し、ある厚み以上になったところで、この生箔4を剥離し、連続的に巻き取っていく。このようにして製造された生箔は、陰極ドラム1とアノード2の間の距離、供給される電解液の流速あるいは供給する電気量により厚みを調整する。

**【0005】**

このような電解銅箔製造装置によって製造される銅箔は陰極ドラムと接触する面は鏡面となるが、反対側の面は凸凹のある粗面となる。通常の電解では、この

粗面の凸凹が激しく、エッチング時にアンダーカットが発生し易く、ファインパターン化が困難であるという問題を有している。

一方、最近ではプリント配線板の高密度化に伴い、回路幅の狭小化、多層化に伴いファインパターン化が可能である銅箔が要求されるようになってきた。このファインパターン化のためには、エッチング速度と均一溶解性を持つ銅箔、すなわちエッチング特性に優れた銅箔が必要である。

#### 【0006】

他方、プリント配線板用銅箔に求められる性能は、常温における伸びだけでなく、熱応力によるクラック防止のための高温伸び特性、さらにはプリント配線板の寸法安定性のために高い引張り強さが求められている。ところが、上記のような粗面の凸凹が激しい銅箔は、上記のようにファインパターン化には全く適合しないという問題を有している。このようなことから粗面のロープロファイル化が検討されている。

一般に、このロープロファイル化のためには、膠やチオ尿素を電解液に多量添加することによって達成できることが知られている。

#### 【0007】

しかし、このような添加剤は、常温及び高温における伸び率が急激に低下し、プリント配線板用銅箔としての性能を大きく低下させてしまうという問題が有している。

また、銅めっき液に添加剤としてポリエピクロルヒドリンと第3級アミンとの付加塩を使用することにより、得られる銅の伸び特性を改善できるとして提案されているものがある（米国特許第6183622号明細書）。

しかし、本発明者らが確認したところ、この方法による伸び特性はかえって低下しており、また、ロープロファイル化に寄与するものでもない。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

米国特許第6183622号明細書

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側（光沢面の反対側）の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得るための銅電解液を提供すること、特に高周波における電送損失特性に優れ、ファインパターン化が可能であり、さらに常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得るための銅電解液を提供することを課題とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ロープロファイル化が可能である最適な添加剤を電解液に添加することにより、ファインパターン化が可能であり、常温及び高温における伸び抗張力に優れた電解銅箔を得ることができるとの知見を得た。

本発明者らはこの知見に基づいて、陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流して陰極ドラム上に銅を電着させ、電着した銅箔を該陰極ドラムから剥離して連続的に銅箔を製造する電解銅箔製造方法において、特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物を含有する銅電解液を用いて電解することにより、ファインパターンが可能であり、常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることができることを見だし本発明に至った。

#### 【0011】

すなわち、本発明は以下の構成よりなる。

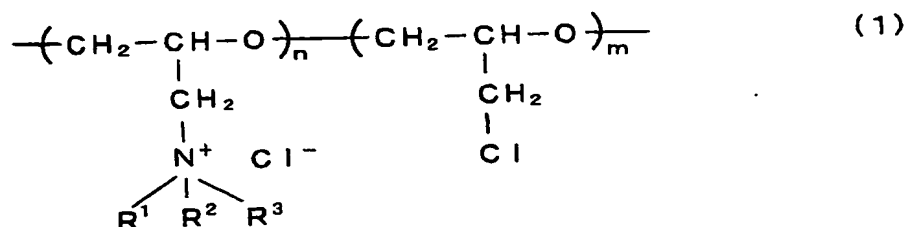
(1) (A) (a) エピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩、及び (b) ポリエピクロルヒドリン四級アミン塩、の中から選択された少なくとも 1 つの四級アミン塩と、(B) 有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液。

#### 【0012】

(2) 前記 (1) 記載のポリエピクロルヒドリン四級アミン塩が下記一般式 (1) で表される繰り返し単位からなることを特徴とする銅電解液。



## 【化4】

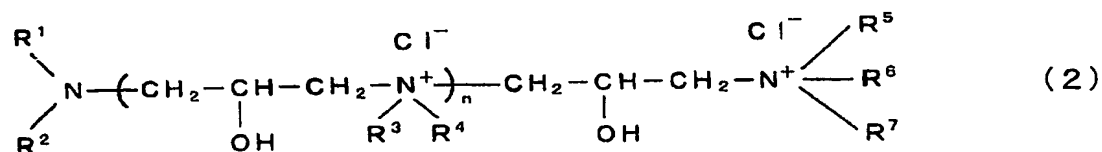


(一般式 (1) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は、それぞれメチル基、またはエチル基を示し、 $n$  は 0 よりも大きい数、 $m$  は 0 よりも大きい数であつて、 $n+m$  は 10 ～ 1000、かつ  $n/n+m \geq 0.65$ )

## 【0013】

(3) 前記 (1) 記載のエピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミンからなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩が下記一般式 (2) で表されることを特徴とする銅電解液。

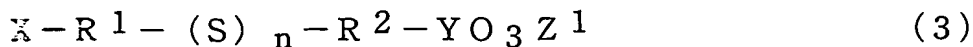
## 【化5】



(一般式 (2) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  はそれぞれメチル基またはエチル基を示し、 $n$  は 1 ～ 1000 を示す)

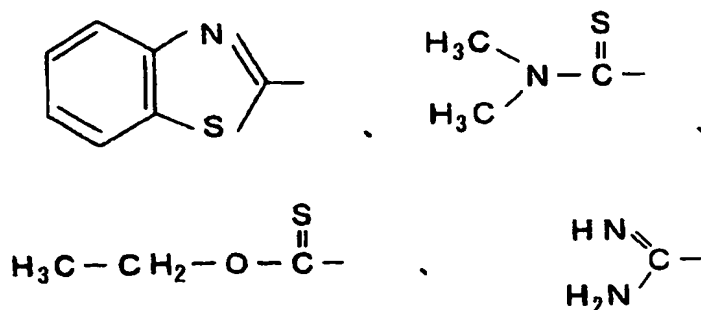
## 【0014】

(4) 前記 (1) 記載の有機硫黄化合物が下記一般式 (3) または (4) で表されることを特徴とする銅電解液。



(一般式 (3)、(4) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び  $\text{R}^3$  は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、 $\text{R}^4$  は、水素、

## 【化6】



からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yは硫黄または燐のいずれかであり、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は水素、ナトリウム、カリウムのいずれかであり、nは2または3である。）

## 【0015】

(5) 前記(1)または(2)記載の銅電解液を用いて製造される電解銅箔。

(6) 前記(5)記載の電解銅箔を用いてなる銅張積層板。

## 【0016】

本発明においては、銅電解液中に、(A) (a) エピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩、及び(b) エピクロルヒドリンを開環重合した後、三級アミン化合物と反応させることにより得られるポリエピクロルヒドリン四級アミン塩、の中から選択された少なくとも1つの四級アミン塩と、(B) 有機硫黄化合物とを含むことが重要である。どちらか一方のみの添加では、本発明の目的は達成できない。

## 【0017】

本発明に使用する四級アミン添加剤は、以下のようにして製造することができる。

一般式(1)の四級アミン化合物は、エピクロルヒドリンを開環重合した後、得られたポリエピクロルヒドリンと三級アミン化合物を反応させて得ることがで

きる。エピクロルヒドリンの開環重合は、公知の酸または塩基触媒により容易に重合することができる。

そして、ポリエピクロルヒドリンと三級アミン化合物との反応は、ポリエピクロルヒドリンと1～10倍モル量の三級アミン水溶液を例えば100℃で加熱、攪拌し、1～100時間程度反応させ、未反応の三級アミンを溜去することにより得られる。

上記一般式(1)において、 $m+n$ は、10～1000であるが、10～500がより好ましい。

#### 【0018】

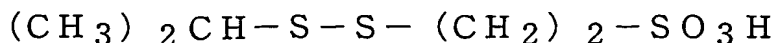
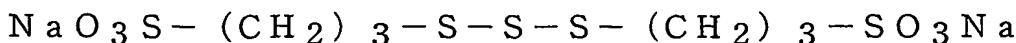
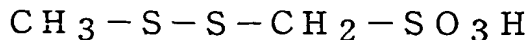
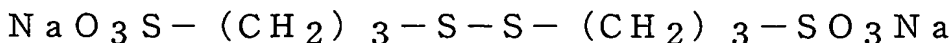
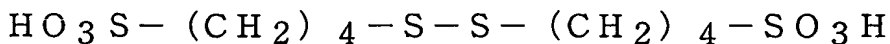
また、一般式(2)で表される四級アミン化合物は、室温にてエピクロルヒドリンに二級アミン化合物と三級アミン化合物の混合物をゆっくりと30分～2時間かけて滴下し、滴下後、40～80℃で加熱反応を1～5時間続けることで得られる。一般式(2)において $n$ は1～1000を示すが、好ましくは、50～500である。

#### 【0019】

また、有機硫黄化合物は上記一般式(3)又は(4)の構造式を持つ化合物であることが望ましい。

上記一般式(3)で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。

#### 【0020】

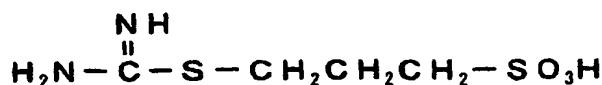
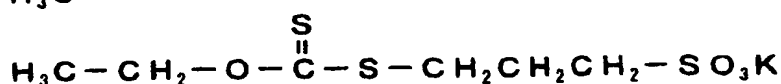
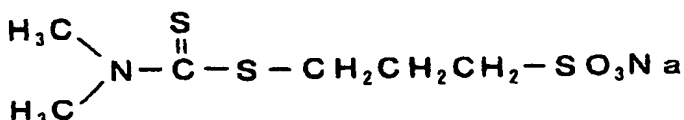
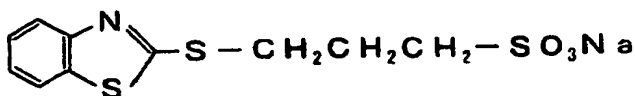
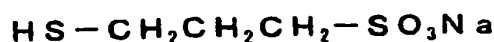


#### 【0021】

また、上記一般式(4)で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。

【0022】

【化7】



【0023】

銅電解液中の四級アミン化合物と有機硫黄化合物の比は重量比で1：5～5：1が好ましく、さらに好ましくは1：2～2：1である。四級アミン化合物の銅電解液中の濃度は、0.1～500ppm、好ましくは1～50ppmである。

本発明の銅電解液は、上記特定の四級アミン化合物と有機硫黄化合物とを含むことが重要であるが、その他の成分については、従来使用されているものを使用することができる。例えば、銅電解液中には、上記アミン化合物及び有機硫黄化合物の他に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル化合物、ポリエチレンジイミン、フェナジン染料、膠、セルロース等の公知の添加剤を添加しても良い。

また、本発明の電解銅箔を積層して得られる銅張り積層板は、平滑性に優れ、かつ常温及び高温における伸びと抗張力に優れているので、ファインパターン化に対応した銅張積層板となる。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1～12及び比較例1～9

図1に示すような電解銅箔製造装置を使用して厚さ35  $\mu\text{m}$ の電解銅箔を製造した。電解液組成は次の通りである。

Cu : 90 g/L

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 80 g/L

Cl : 60 g/L

液温 : 55 ~ 57 °C

添加剤B1 : ビス (3-スルホプロピル) ジスルファイド2ナトリウム

添加剤B2 : 3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩

添加剤A : 特定構造を有する四級アミン化合物

a1 ~ a5 : エピクロルヒドリンとトリメチルアミン及びジメチルアミン  
混合物との反応物

【表1】

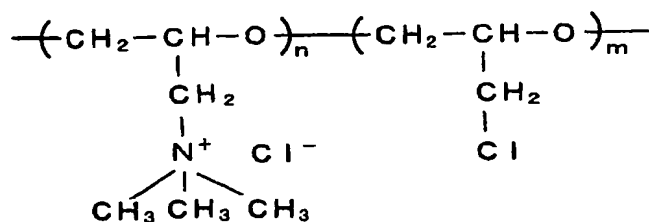
表1 エピクロルヒドリンとトリメチルアミン及びジメチルアミン混合物との反応物

	エピクロルヒドリン (mol%)	トリメチルアミン (mol%)	ジメチルアミン (mol%)	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)
a1	100	80	20	60	3
a2	100	60	40	60	3
a3	100	80	20	80	3
a4	100	60	40	80	3
a5	100	95	5	100	3

b : 下記式で表されるポリエピクロルヒドリンのトリメチルアミン塩

(m : n = 1 : 6、分子量4000)

【化8】



【0025】

得られた電解銅箔の表面粗さをR<sub>z</sub> ( $\mu\text{m}$ )、常温伸び(%)、常温抗張力(

kgf/mm<sup>2</sup>）、高温伸び（%）、高温抗張力（kgf/mm<sup>2</sup>）を測定した。  
。以下の結果を表 2-1 と表 2-2 に示す。

これらの測定は、以下の方法に準じて行った。

表面粗さ R<sub>z</sub>：JIS B0601

常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力：IPC-TM650

【0026】

【表 2】

表 2-1

	添加剤 B 1 (ppm)	添加剤 B 2 (ppm)	添加剤 A (ppm)						R z ( $\mu$ m)	常温 伸び (%)	常温 抗張力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	高温 伸び (%)	高温 抗張力 (kgf/mm <sup>2</sup> )
			b	a 1	a 2	a 3	a 4	a 5					
実施例 1	50	0	50	0	0	0	0	0	0.93	6.85	31.0	16.5	20.6
実施例 2	50	0	0	50	0	0	0	0	1.17	10.34	34.7	18.5	20.1
実施例 3	50	0	0	0	50	0	0	0	1.02	5.32	76.5	13.3	20.1
実施例 4	50	0	0	0	0	50	0	0	1.45	3.00	48.7	17.6	20.3
実施例 5	50	0	0	0	0	0	50	0	1.23	8.42	35.4	11.8	20.0
実施例 6	50	0	0	0	0	0	0	50	1.78	8.59	33.6	8.8	20.3
実施例 7	0	50	50	0	0	0	0	0	1.10	6.55	33.0	15.3	21.0
実施例 8	0	50	0	50	0	0	0	0	1.23	9.55	33.1	17.9	21.0
実施例 9	0	50	0	0	50	0	0	0	1.11	5.35	45.6	15.6	21.4
実施例 10	0	50	0	0	0	50	0	0	1.51	3.10	45.0	17.6	23.0
実施例 11	0	50	0	0	0	0	50	0	1.25	8.59	36.1	12.0	21.5
実施例 12	0	50	0	0	0	0	0	50	1.55	6.80	33.2	8.9	21.5

【0027】

【表3】

	添加剤 B 1 (ppm)	添加剤 B 2 (ppm)	添加剤 A (ppm)						R z (μm)	常温 伸び (%)	常温 抗張力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	高温 伸び (%)	高温 抗張力 (kgf/mm <sup>2</sup> )
			b	a 1	a 2	a 3	a 4	a 5					
比較例 1	0	0	0	0	0	0	0	0	5.8	8.90	37.9	12.6	20.7
比較例 2	100	0	0	0	0	0	0	0	5.3	0.2	10.3	1.0	15.3
比較例 3	0	100	0	0	0	0	0	0	6.1	0.2	11.2	1.2	14.9
比較例 4	0	0	100	0	0	0	0	0	5.5	0.4	11.1	1.3	15.7
比較例 5	0	0	0	100	0	0	0	0	5.7	0.2	10.3	1.1	15.4
比較例 6	0	0	0	0	100	0	0	0	5.2	0.1	12.1	1.0	14.9
比較例 7	0	0	0	0	0	100	0	0	6.2	0.1	11.4	1.2	15.2
比較例 8	0	0	0	0	0	0	100	0	5.8	0.2	12.3	1.3	14.3
比較例 9	0	0	0	0	0	0	0	100	6.3	0.1	10.7	1.2	12.9

表 2-2



## 【0028】

上記表2に示す通り、本発明の添加剤（特定構造を有する四級アミン化合物及び有機硫黄化合物）を添加した実施例1～12については表面粗さ $R_z$ が0.92～1.78 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、常温伸び3.10～10.34（%）、常温抗張力31.0～76.5（ $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ）、高温伸び8.8～18.5（%）、高温抗張力20.0～23.0（ $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ）となった。このように著しいロープロファイル化が達成できているにも関わらず、常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力がいずれも添加しない比較例1～9と同等又はそれ以上の優れた特性を示している。

## 【0029】

## 比較例10、11

また、本発明の添加剤の組合せを使用せずに、有機硫黄化合物に代えて、チオ尿素を使用した比較例10、11では、表3に示すようにロープロファイル化に有効ではあるものの、その効果は本発明に比べて、劣るものである。

## 【0030】

【表4】

表3

	チオ尿素 (ppm)	b (ppm)	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	常温伸び (%)	常温抗張力 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )	高温伸び (%)	高温抗張力 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )
比較例10	50	50	製造不能（ドラムから剥離不能）				
比較例11	5	95	2.37	1.23	50.9	1.62	16.1

b：ポリエピクロルヒドリンのトリメチルアミン塩

## 【0031】

これらに対し、無添加の比較例及び一方のみの添加ではロープロファイル化は達成できていない。また、一方のみを添加した場合には、常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力がかえって悪い結果となった。以上から、本発明の特定の四級アミン化合物及び有機硫黄化合物の添加は電解銅箔の粗面のロープロファイル化に極めて有効であり、また常温における伸びだけでなく高温伸び特性を有効に維持でき、さらには高い引っぱり強さも同様に得られるという優れた特性が

確認できた。また上記共添加は重要であり、これによって初めて、上記の特性を得ることができることがわかる。

### 【0032】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の銅電解液を使用することによって、高レベルのロープロファイル化を達成することができ、かつ常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力にも優れた電解銅箔を得ることができる。更にこの電解銅箔を使用して、得られた銅張積層板は、ファインパターン化に対応することができる。

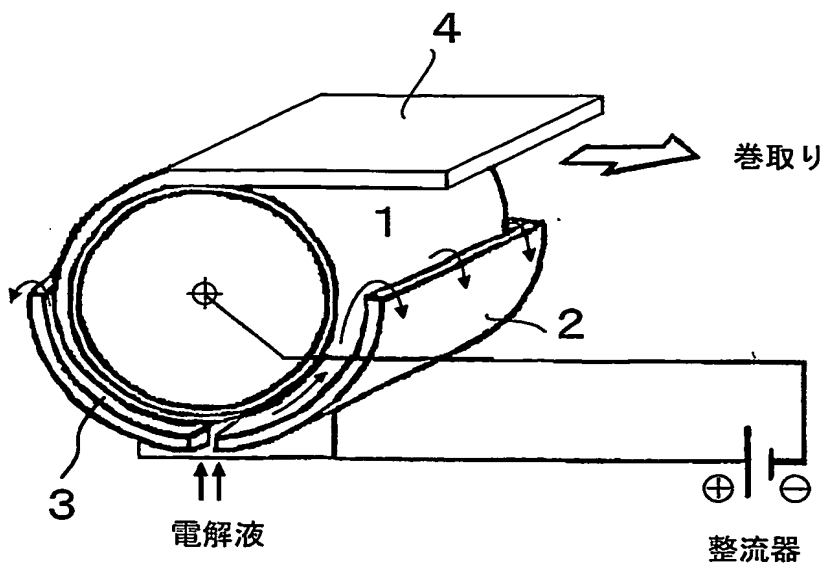
#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

銅箔製造装置の概略説明図。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側（光沢面の反対側）の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得るための銅電解液を提供すること、特に高周波における電送損失特性に優れ、ファインパターン化が可能であり、さらに常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得るための銅電解液を提供すること。

【解決手段】 （A）（a）エピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩、及び（b）ポリエピクロルヒドリン四級アミン塩、の中から選択された少なくとも1つの四級アミン塩と、（B）有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-366353
受付番号	50201916001
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年12月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月18日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 6 3 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 0 7 8 6 0 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 9 年 8 月 2 日

名称変更

住 所  
氏 名

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号  
株式会社日鉱マテリアルズ